

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004521

International filing date: 15 March 2005 (15.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-074559
Filing date: 16 March 2004 (16.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 11 August 2005 (11.08.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 1 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 7 4 5 5 9

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 0 7 4 5 5 9
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 株式会社 I D X テ ク ノ ロ ジ ー ス
鈴木 康夫

2 0 0 5 年 7 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	116017
【提出日】	平成16年 3月16日
【あて先】	特許庁長官 殿
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都品川区東五反田1丁目25番11号 東京電子株式会社内
【氏名】	桐原 直俊
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都品川区東五反田1丁目25番11号 東京電子株式会社内
【氏名】	北田 学文
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都品川区東五反田1丁目25番11号 東京電子株式会社内
【氏名】	高橋 健二
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都品川区東五反田1丁目25番11号 東京電子株式会社内
【氏名】	吉田 晴亮
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都品川区東五反田1丁目25番11号 東京電子株式会社内
【氏名】	田中 瑞穂
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都品川区東五反田1丁目25番11号 東京電子株式会社内
【氏名】	鈴木 康夫
【特許出願人】	
【識別番号】	592030827
【氏名又は名称】	東京電子株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	599140828
【氏名又は名称】	鈴木 康夫
【代理人】	
【識別番号】	100078950
【弁理士】	
【氏名又は名称】	大塚 忠
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	003193
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

ノズルから真空容器内へ噴出されるサンプル分子を含んだキャリアガス流に、前記ノズルから所定距離離れた最適照射位置においてレーザー光を照射することにより、サンプル分子を光反応させて検出・分析する方法の実施に先立って、前記最適照射位置を決定する方法であって、

真空容器内に高速電離真空計を配置する工程と、

前記真空容器における初期位置に、キャリアガス源につながるノズルを装着する工程と、

前記初期位置にあるノズルから前記高速電離真空計に向かってキャリアガス流をパルスのに噴射する工程と、

前記キャリアガス流の圧力を前記高速電離真空計で検知して、キャリアガス圧力の時間波形をオシロスコープで観測し、当該波形にフラットトップ部が観測されることを確認する工程と、

前記ノズルを初期位置より相対的に前記高速電離真空計から離れる方向に段階的に移動させ、各位置において前記ノズルから前記高速電離真空計に対してキャリアガス流をパルスのに噴射する工程と、

前記ノズルが相対的に移動する各位置における前記キャリアガス流の圧力を前記高速電離真空計で検知して、キャリアガス圧力の時間波形をオシロスコープで観測する工程と、

前記オシロスコープで観測された何れかの位置における前記キャリアガス流の波形にフラットトップ部が観測されなくなったことを確認する工程と、

前記波形にフラットトップ部が観測されなくなったことを確認したときの前記ノズルと前記高速電離真空計との相対位置以降を以て前記最適照射位置と決定する工程と、を含むこと特徴とするキャリアガス流に対する最適レーザー光照射位置の決定方法。

【請求項 2】

真空容器と、この真空容器内に設けられた高速電離真空計と、この高速電離真空計に向けて前記真空容器内へキャリアガスの分散流をパルスのに噴出すべく前記真空容器に前記高速電離真空計からの距離を変更可能に取り付けられたノズルと、前記高速電離真空計で検知した前記キャリアガス流の圧力の時間波形を表示するオシロスコープとを具備し、前記オシロスコープで観測される前記キャリアガス圧力の時間波形の特徴に基づいて前記キャリアガス流に対する最適レーザー光照射位置を決定することができるよう構成されることを特徴とするキャリアガス流に対する最適レーザー光照射位置の決定装置。

【請求項 3】

前記ノズルが、前記真空容器に対して真空蛇腹管を介して取り付けられ、真空蛇腹管の伸縮によって、前記ノズルが前記真空容器に対して移動可能であることを特徴とする請求項 2 に記載のキャリアガス流に対する最適レーザー光照射位置の決定装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 キャリヤガス流に対する最適レーザー光照射位置の決定方法及びその装置

【技術分野】

【0001】

この発明は、高速パルスバルブを有する噴射装置のノズルから真空容器内へ噴出するガス流をレーザー光によりイオン化させて微量物の検出・分析を行うレーザー多光子共鳴イオン化法のような微量物の検出・分析の実施にあたり、ガス流に対するレーザー光の最適照射位置を容易に決定する方法とこの方法を実施する装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ダイオキシン類や環境ホルモンに対する環境基準、排ガス発生基準等がきびしくなり、オンサイト・実時間での超微量物の分析・検出方法が求められている。その方法の一つとして、レーザー多光子共鳴イオン化法（Jet-REMPI）が提案されている。この方法は、高速パルスバルブを備えた噴射装置のノズルから真空容器内へサンプル分子を含んだキャリヤガスを噴出し、このガス流にレーザー光を照射してサンプル分子をイオン化し、これを質量分析計で検出・分析するものである。この方法では、高速パルスバルブのノズルからどの距離離れた位置のガス流にレーザー光を照射するのが最適か、大きな技術的課題となり、ガス流が連続流から分子流へ遷移する領域が最適位置であるとの知見が特許文献1に開示されている。しかし、この領域は明確に測定し設定できるものではなく、連続流から分子流に遷移することを示す物理的事象を実証する方法も明らかでない。すなわち、特許文献1によれば、キャリヤガス中のサンプル分子をナノ秒及びピコ秒、フェムト秒のレーザー光でイオン化する。レーザー光を照射するのに好適な位置、すなわちイオン化ゾーンは、キャリヤガスが真空中に膨張して形成される連続流ゾーンと分子流ゾーンの境界付近にあるとする。この境界位置は、気体分子理論から、ノズル部から連続流ゾーンと分子流ゾーンの境界までの距離（ X_T ）を設定し、ノズル出口開口部からの距離を X として $0.5 X_T < X < 3 X_T$ の範囲であるとしている。

実際にイオン化位置を決定するためには、ノズル部とイオン化領域までの距離を変化させ、レーザー波長を掃引、波長スペクトル及び質量スペクトルを観測し、キャリヤガス中サンプル分子の並進温度、回転温度及び振動温度を考慮しながら最適位置を求めることになる。この位置の選定には、スペクトル解析や信号強度の解析を行わなければならないため、位置を決定するまでに多くの時間、費用と専門的知識が必要となる。

キャリヤガスがノズルを通過してパルスの真空中に膨張される時、キャリヤガスは、断熱膨張して熱エネルギーが並進エネルギーに変化することにより、並進速度の増加と共に絶対零度近傍まで冷却される（非特許文献1）。

パルスの噴射されるキャリヤガスが、冷却されているかどうかを判断する為に高速電離真空計（Fast Ionization Gauge）が用いられる場合がある（非特許文献2）。

このキャリヤガスが冷却されるためには、高速電離真空計で計測されるパルス状キャリヤガス密度にフラットトップ部が形成されていることが条件となる。

すなわち、ノズルからパルスの噴射されるキャリヤガスが、時間的に連続に真空中に噴射されるキャピラリーからのキャリヤガスの様に、時間的に密度一定の部分が生成されること（すなわち、チョークフロー）が必要である（非特許文献3）。

一般に、高速パルスバルブから噴射されるキャリヤガスを絶対零度近傍まで冷却するためには、ノズル管内の流れがマッハ数 $M = 1$ の臨界状態に達し、流量が閉そくしたチョークフローを生成することが前提条件である。

【特許文献1】 特開平8-222181号公報

【非特許文献1】 Peter P. Wegener, Molecular Beams and Low Density Gasdynamics, MARCEL DEKKER, Inc., (1974)

【非特許文献2】 Robert J. Rorden and David M. Lubman, Rev. Sci. Instrum., 54 (5), (1983) p. 641

【非特許文献3】 John M. Hayes, Chem. Rev., 87, (1987) 745-760. 及び Katherine

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

この発明は、上記特許文献1に開示されているキャリアガス中のサンプル分子の検出方法における問題点を解決し、ガス流にレーザー光を照射する最適位置を明確に決定できる方法とその装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

高速パルスバルブから噴射されるキャリアガスの、ノズルからの距離(X)での圧力時間分布を高速電離真空計により観測する。距離(X)を変化させることで、フラットトップ部を形成した圧力時間分布からフラットトップ部を形成しない圧力時間分布に遷移することを確認し、その遷移する距離(X)以降を最適レーザー光照射位置とする。

【発明の効果】

【0005】

この発明の方法によれば、レーザー多光子共鳴イオン化法のような微量物の検出・分析の実施にあたり、ガス流に対するレーザー光の最適照射位置を安全かつ容易に決定することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

図1に示す高速パルスバルブを有するガス噴射装置1のノズル4から真空容器3中へ噴出されるパルス状ガス流12の圧力分布は図2のような波形と考えられる。「先頭部」はバルブの開閉初期でまだ十分開ききれないときに噴出した、冷却しきれない先行部分であり、図中○は静止流体がノズルスロートで音速(M=1)に達した部分である。「フラット部」はバルブが十分開ききり、いわゆるチョークフローになっている部分で、最も冷却しきったところである。「後尾部」はバルブの閉時に開口部が狭くなりつつある時のガス部分でフラット部の落ちこぼれも混じる。

【0007】

ノズルから真空中に噴射され、フラットトップが形成された流体は、断熱膨張することにより冷却されながら、及びマッハ数を増加させながら進行し、図2の3部分がせめぎ混合しながら下流に流れる。特に、「先頭部」は早い時期に噴出しながら、遅い速度で進み、後から出て速い「フラット部」に押され混合し包含されていく。「先頭部」と「フラット部」は共に圧力が下がりながら進み、最後に両者が同程度の圧力になり、その境が不明確になる。この境界を、仮にノズルからの距離(X_4)とする。

【0008】

この境界より先にガスが進行すると、「フラット部」を形成していた冷却された速いガスが、「先頭部」を形成していた熱く遅いガスを押し進め、結果的に「先頭部」の熱いガスは冷却されていく。

すると熱いガスの領域が減少し、冷却されたガス領域が増加することで、最終的にガスパルス中に存在するガスの温度は全体的に冷却されたものとなる。

【0009】

すなわち、キャリアガス中のサンプル微量物の検出をするための最適レーザー光照射位置は、高速パルスバルブから真空中に噴射され、真空中を進行する流体の冷却効果が終焉する、図3に台形で示された圧力時間分布から三角形で示された同分布へ遷移するノズル開口部からの距離(X_F)以降とすることができる。この X_F は特許文献1で提案されているノズル開口部からレーザー光照射位置までの距離の上限の範囲 $X_T = 70\text{mm}$ 以降にも存在することが分かっている。

【0010】

ここで最適レーザー光照射位置に関する上記事項と、従来の気体分子運動論を用いた特許文献1における計算結果、ならびにレーザーイオン化質量分析結果を比較する。

【0011】

気体分子運動論を用いた計算では、バルブガス貯蓄部、及びバルブ条件に、使用キャリアガスをヘリウムガス、気体（バルブ）温度を150℃、気体圧力を1気圧、ノズル径を0.75 mmとすると、ノズル開口部からレーザー光照射位置までの距離（XT）は36.018 mmとなる。

【0012】

これに対し、本発明による方法を用いて1,2-ジクロロベンゼンをキャリアガスとしてのヘリウムガスに微量混合し、レーザーイオン化質量分析実験を行った結果は図4に示すとおりである。

図4は1,2-ジクロロベンゼン波長特性を示す。横軸は波長（Wavelength [nm]）であり、縦軸は信号強度（Ion Signal [A.U.]）である。実験パラメータは、ノズル開口部からレーザー光照射位置までの距離（X）とした。実験は、X = 40～52 mmまで行った。

その結果、スペクトル強度は距離と共に増加しX = 44～52 mmではほぼ一定となった。またスペクトル幅は距離と共に狭まり、X = 44～52 mmではスペクトル強度と同様に一定であった。波長スペクトル幅はガスの冷却温度に依存する。ガス温度が下がると共に、スペクトル幅は狭くなる。図4を見ると、X = 44 mm以降ではガス温度は一定であることが分かる。

【0013】

ここで特筆すべきは図中点線で囲まれた部分である。この部分の信号強度は距離と共に減少している。これは、熱いガスが減少したことを意味している。前記のように、スペクトル強度はX = 44～52 mmではほぼ一定である。

【0014】

一般的に真空中に噴射されたガス密度は距離の2乗で減少するが、本発明による実験結果では異なっている。これは「先頭部」を形成した熱く遅いガスが「フラット部」の速く冷たいガスに冷却され、スペクトルに含まれたことによると考えられる。

【0015】

最後に高速電離真空計を使った実験結果は、実験データとしては示してはいないが、「フラット部」が消失するノズル開口部からレーザー光照射位置までの距離（X）は44 mmである。

【0016】

これらを比較すると、本発明による方法と従来の理論計算を使用した方法とは概念が全く異なっている。

【0017】

上記考察から「フラット部」が消失する X_F 以降で、波長スペクトル強度、及び幅が一定であって、スペクトルピーク以外の信号強度がゼロになる程度まで X_F を延長させた位置が、最適レーザー光照射位置である。

【0018】

上記の最適レーザー光照射位置は、高速パルスバルブのノズル温度に依存しない。さらに最適レーザー光照射位置は、レーザーイオン化質量分析装置における波長スペクトルピークが最もシャープになり、かつ質量スペクトル強度が最大値を示すレーザー光照射位置と同じ位置である。

【0019】

最適レーザー光照射位置を決定する装置は図1に示される。高速パルスバルブを有するガス噴射装置1を固定している真空蛇腹管2が真空容器3に取り付けられる。噴射装置1は、真空容器3内にパルスのようにガスを噴射するノズル4を有する。真空容器3内には、高速電離真空計5が設けられる。真空容器3は、真空ポンプ6で真空排気される。

【0020】

例えば、 1×10^{-4} (Pa) の真空度まで排気されたら、キャリアガスボンベから噴射装置1のキャリアガス流入口7へキャリアガスを流し、キャリアガス排出口8からキャリアガスが排出されていることを確認する。高速パルスバルブの電源9を動作させキャリアガス

流 1 2 を真空中へ噴射させる。

【 0 0 2 1 】

真空中にキャリアガス流 1 2 が噴射されていることを、例えば電離真空計で確認後、高速電離真空計 5 のフィラメントが下部へ向いていることを確認する。次いで、高速電離真空計電源 1 0 を動作させ、高速電離真空計 5 のフィラメントが点灯していることを確認する。

【 0 0 2 2 】

オシロスコープ 1 1 を動作させ、高速電離真空計電源 1 0 の電圧及び電流を内蔵された電圧計及び電流計目盛りの半分の量に調節し、オシロスコープ 1 1 にて、高速電離真空計 5 からのキャリアガスパルス圧力の時間波形を観測する。

【 0 0 2 3 】

オシロスコープ 1 1 にてキャリアガスパルス圧力の時間波形を観測できたら、高速電離真空計電源の電圧及び電流を任意の値に調節し、キャリアガスパルス圧力の時間波形にフラットトップ部が出来ることを確認する。

【 0 0 2 4 】

観測された時間波形の一例を図 3 に示す。ノズル開口部から高速電離真空計 5 までの距離が最適なレーザー光照射位置までの距離 (X_F) よりも長い場合、高速電離真空計電源 1 0 の電圧及び電流を調節してもフラットトップ部を有するキャリアガス圧力の時間波形は観測されない。

【 0 0 2 5 】

この場合は、真空容器 3 の上部に設置されている蛇腹管 2 を調整し、高速電離真空計 5 とノズル 4 との距離を近づける。これにより図 3 に示したフラットトップ部を有するキャリアガス圧力の時間波形が観測できる。

【 0 0 2 6 】

図 3 の時間波形を確認後、ノズル 4 の開口部から高速電離真空計 5 までの距離を徐々に伸ばし、かつ高速電離真空計電源 1 0 の電圧及び電流を任意に調節し、フラットトップ部を確認する。

【 0 0 2 7 】

ノズル 4 の開口部から高速電離真空計 5 までの距離を変化させている途中、フラットトップ部が消失する距離 (X) 以降を、最適レーザー光照射位置 (X_F) とする。従って、例えば、これと同等の噴射装置 1 を用いたレーザー多光子共鳴イオン化装置において、レーザー光照射位置 (X_F) を設定すると良好な測定結果が得られる。

【 0 0 2 8 】

図 3 にノズル開口部と高速電離真空計 5 間の距離の変化に伴うキャリアガス圧力の時間波形の変動イメージを示す。使用する高速電離真空計 5 及びその電源 1 0 の時間分解能は、立ち上がり時間 $5 \mu \text{sec}$ 以下とすることが望ましい。

【 0 0 2 9 】

また、ノズル 4 から噴射するパルス化されたキャリアガスのパルス幅は 1msec 以内であり、ノズル 4 の上部の気圧は 100 気圧以下、かつノズル温度及びキャリアガス流路温度は 300°C 以下とする。キャリアガスは、ヘリウムに限定されるものではなく、他の公知の適宜のガスについてこの発明を適用することができる。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 3 0 】

この発明は、例えば、レーザー多光子共鳴イオン化装置において、レーザー光の最適な照射位置を決定するのに適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 1 】

【図 1】最適レーザー光照射位置決定装置の説明図である。

【図 2】ノズルからの噴出ガスの圧力分布を示す波形のグラフである。

【図 3】ノズル開口部と高速電離真空計間の距離の変化に伴うキャリアガス圧力の時

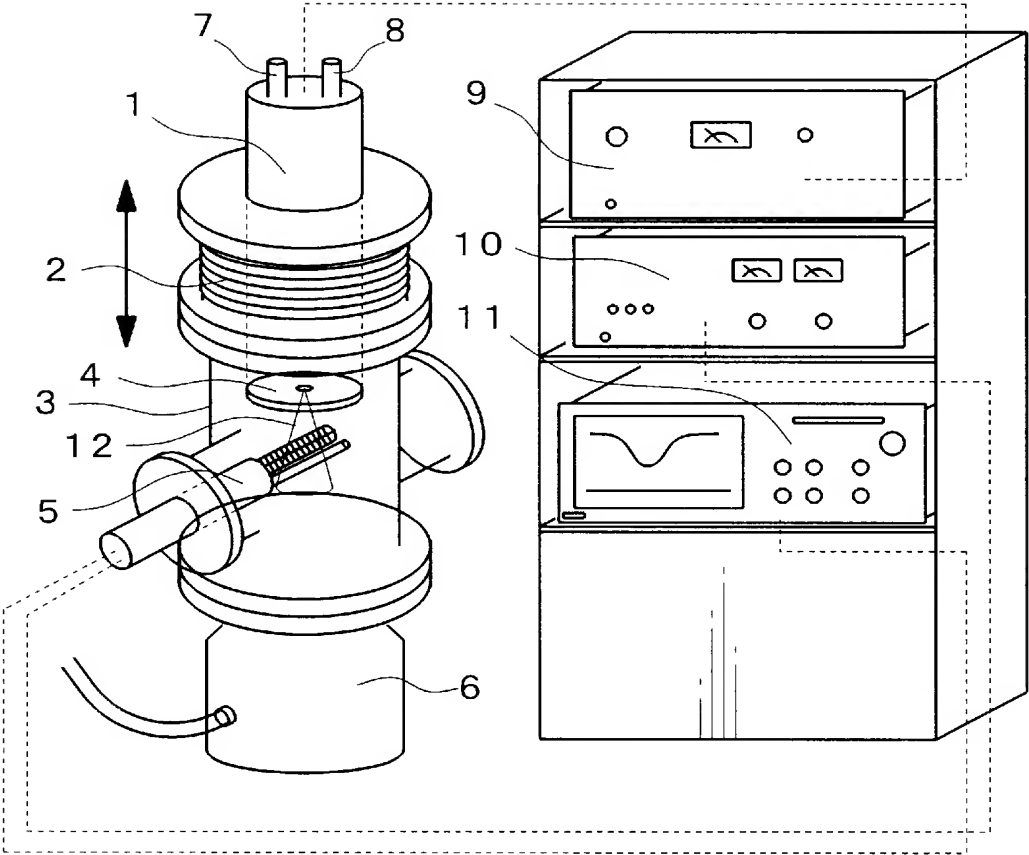
間波形の変動のイメージを示すグラフである。

【図 4】 1,2-ジクロロベンゼン波長特性を示すグラフである。

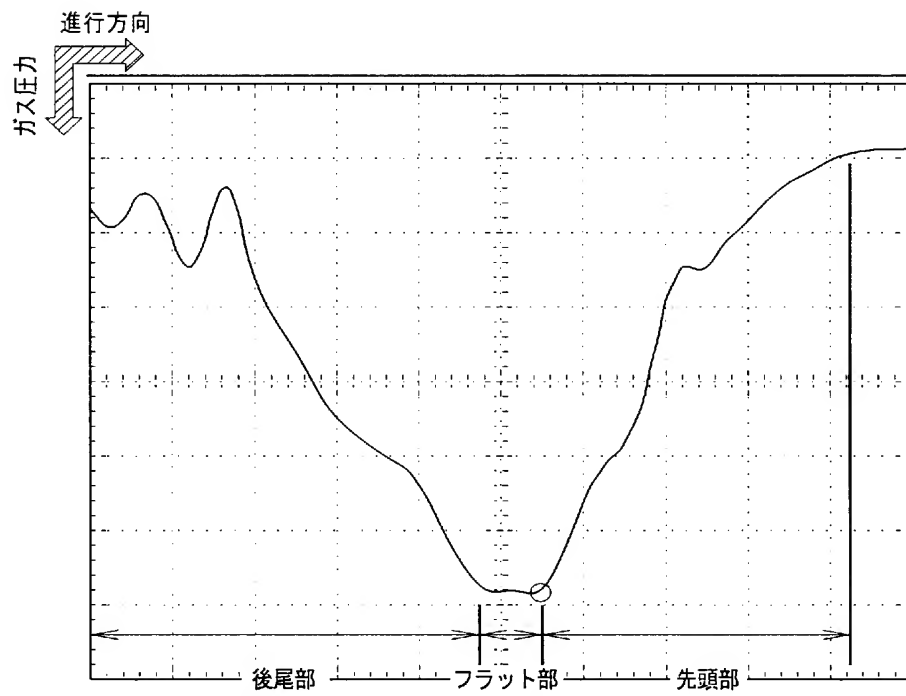
【符号の説明】

【 0 0 3 2 】

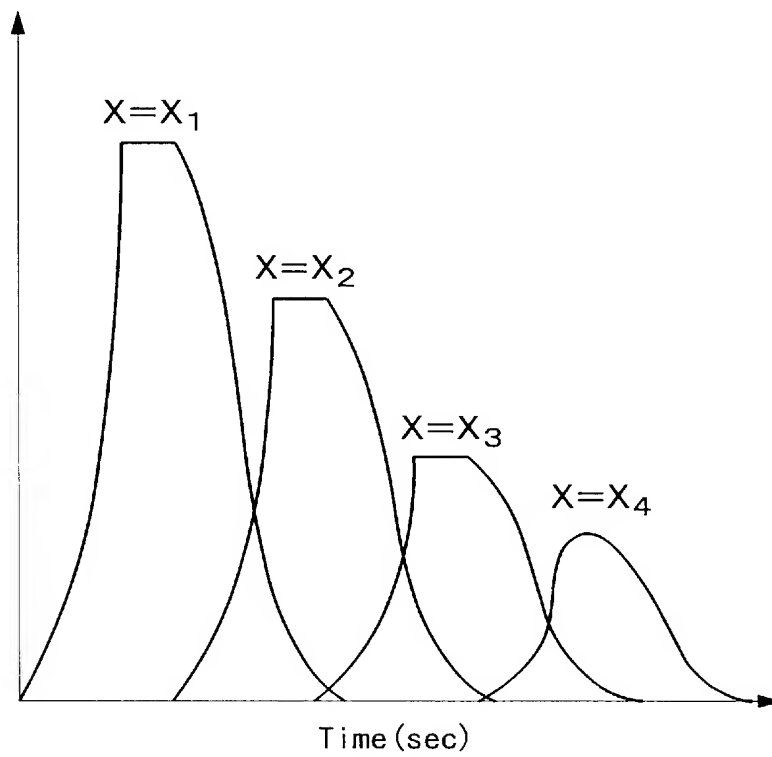
- 1 ガス噴射装置
- 2 真空蛇腹管
- 3 真空容器
- 4 ノズル
- 5 高速電離真空計
- 6 真空ポンプ
- 7 キャリヤガス流入口
- 8 キャリヤガス排出口
- 9 高速パルスバルブの電源
- 1 0 高速電離真空計電源
- 1 1 オシロスコープ
- 1 2 キャリヤガス流

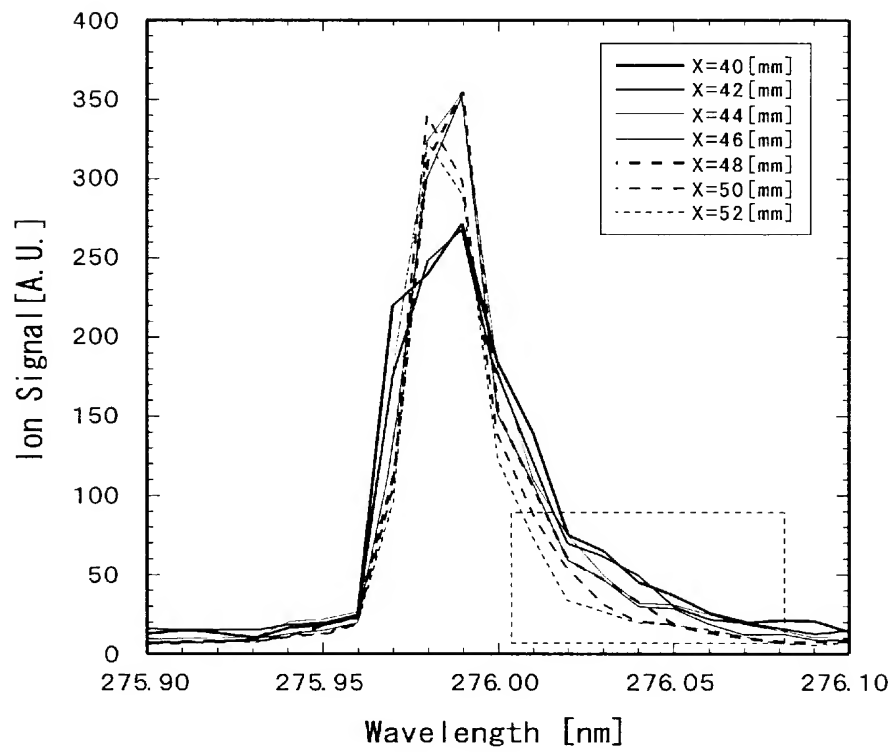


【図 2】



【図 3】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 キャリヤガス中のサンプル分子の検出方法の実施にあたり、ガス流にレーザー光を照射する最適位置を明確に決定する方法とその装置を提供する。

【解決手段】 噴射装置 1 のノズル 4 から噴射されるキャリヤガスとしてのヘリウムガスの、ノズル 4 からの距離 X での圧力時間分布を高速電離真空計 5 により観測する。距離 X を変化させることで、フラットトップ部を形成した圧力時間分布からフラットトップ部を形成しない圧力時間分布に遷移することを確認し、その遷移する距離 X 以降を最適レーザー光照射位置とする。

【選択図】 図 1

【書類名】 手続補正書
【提出日】 平成16年 4月 6日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2004- 74559
【補正をする者】
【識別番号】 592030827
【氏名又は名称】 東京電子株式会社
【補正をする者】
【識別番号】 599140828
【氏名又は名称】 鈴木 康夫
【代理人】
【識別番号】 100078950
【弁理士】
【氏名又は名称】 大塚 忠
【手続補正1】
【補正対象書類名】 特許願
【補正対象項目名】 国等の委託研究の成果に係る記載事項
【補正方法】 追加
【補正の内容】
【国等の委託研究の成果に係る記載事項】 平成15年度、新エネルギー・産業技術
総合開発機構、知的基盤創成・利用技術研究開発、ダイオキシン
類等の迅速超微量物分析装置の研究開発委託研究、産業再生法第
30条の適用を受ける特許出願

【書類名】	出願人名義変更届
【提出日】	平成16年11月26日
【あて先】	特許庁長官 殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2004- 74559
【承継人】	
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋茅場町3丁目12番9号
【氏名又は名称】	株式会社 I D X テクノロジーズ
【承継人代理人】	
【識別番号】	100078950
【弁理士】	
【氏名又は名称】	大塚 忠
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	003193
【納付金額】	4,200円
【提出物件の目録】	
【物件名】	委任状 1
【援用の表示】	平成16年11月26日提出の包括委任状

出願人履歴

5 9 2 0 3 0 8 2 7

20010821

住所変更

東京都品川区東五反田 1 丁目 2 5 番 1 1 号

東京電子株式会社

5 9 2 0 3 0 8 2 7

20050406

名称変更

栃木県佐野市石塚町 5 6 8 ー 1 1 3

株式会社 I D X

5 9 9 1 4 0 8 2 8

19991005

新規登録

茨城県水戸市千波町 4 6 4 ー 5 1

鈴木 康夫

5 0 4 4 3 7 3 1 7

20041126

新規登録

5 0 2 3 1 7 4 9 3

東京都中央区日本橋茅場町 3 丁目 1 2 番 9 号

株式会社 I D X テクノロジーズ

5 0 4 4 3 7 3 1 7

20050117

識別番号の統合による抹消

5 0 2 3 1 7 4 9 3

東京都中央区日本橋茅場町 3 丁目 1 2 番 9 号

株式会社 I D X テクノロジーズ

5 0 2 3 1 7 4 9 3

20050117

識別番号の二重登録による統合

5 0 4 4 3 7 3 1 7

東京都中央区日本橋茅場町三丁目 1 2 番 9 号

株式会社 I D X テクノロジーズ

5 0 2 3 1 7 4 9 3

20050117

名称変更

5 0 4 4 3 7 3 1 7

東京都中央区日本橋茅場町三丁目 1 2 番 9 号

株式会社 I D X テクノロジーズ